

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-133600
 (43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl. H01L 35/34
 H01L 35/16
 H01L 35/32
 H02N 11/00
 // C23C 14/06

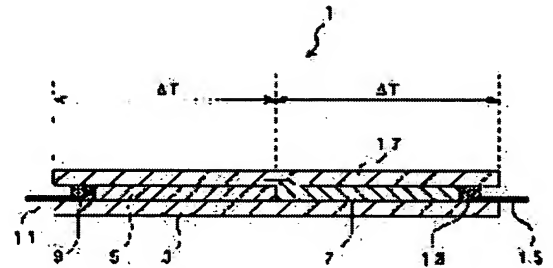
(21)Application number : 2001-326398 (71)Applicant : KITAGAWA IND CO LTD
 NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL
 & TECHNOLOGY
 (22)Date of filing : 24.10.2001 (72)Inventor : YAMAGUCHI AKIO
 KUSAKABE RYUTA
 KOBAYASHI KEIZO

(54) THERMOELECTRIC CONVERSION MEMBER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelectric conversion member having merits such as facts that working is easy and a utilization range is wide, and to provide a manufacturing method therefor.

SOLUTION: For the thermoelectric conversion member 1, a p-type thermoelectric element layer 5 and an n-type thermoelectric element layer 7 are formed on the surface of a flexible substrate 3 by sputtering, and the thermoelectric conversion member 1 itself is provided with flexibility. The substrate 3 is composed of a resin film made of polyimide, whose thickness is 175 μm , and is a flexible resin layer constituted of a resin film single layer. The p-type thermoelectric element layer 5 is a thin film layer and turned to a p-type semiconductor by adding Sb to Bi-Te. The n-type thermoelectric element layer is a thin film layer and turned to an n-type semiconductor by adding Se to Bi-Te. The p-type thermoelectric element layer 5 is piled up and joined with the n-type thermoelectric element layer 7 at an end on the center side of the thermoelectric conversion member 1 (the center part of the thermoelectric conversion member 1).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2003
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-133600
(P2003-133600A)

(43) 公開日 平成15年5月9日 (2003.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 L 35/34		H 0 1 L 35/34	4 K 0 2 9
	35/16	35/16	
	35/32	35/32	A
H 0 2 N 11/00		H 0 2 N 11/00	A
// C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	K
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-326398(P2001-326398)

(22) 出願日 平成13年10月24日 (2001.10.24)

(71) 出願人 000242231

北川工業株式会社

愛知県名古屋市中区千代田2丁目24番15号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 山口 晃生

愛知県名古屋市中区千代田2丁目24番15号

北川工業株式会社内

(74) 代理人 100082500

弁理士 足立 勉

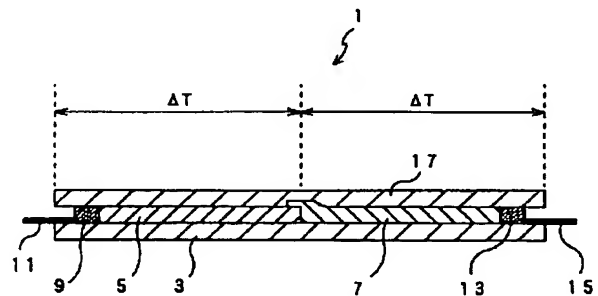
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換部材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 加工が容易で、利用範囲が広い等の利点を有する熱電変換部材及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱電変換部材1は、柔軟性を有する基板3の表面上に、スパッタリングにより、p型熱電素子層5とn型熱電素子層7とを形成したものであり、熱電変換部材1自体、柔軟性を有している。基板3は、厚さ175 μ mのポリイミド製の樹脂フィルムからなり、この樹脂フィルム単層で構成されたフレキシブルな樹脂層である。p型熱電素子層5は薄膜層であり、Bi-TeにSbを添加することによりp型半導体としたものである。一方、n型熱電素子層7は薄膜層であり、Bi-TeにSeを添加することによりn型半導体としたものである。p型熱電素子層5は、熱電変換部材1の中央側の端部（熱電変換部材1の中央部）にて、n型熱電素子層7と重ね合わされて接合されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、柔軟性を有する基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴とする熱電変換部材。

【請求項2】 温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、少なくとも樹脂層を備えた基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴とする熱電変換部材。

【請求項3】 温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、少なくとも樹脂層を備えるとともに柔軟性を有する基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴とする熱電変換部材。

【請求項4】 前記基板は、1層の樹脂層からなるもの又は複数の樹脂層を積層したものであることを特徴とする前記請求項1～3のいずれかに記載の熱電変換部材。

【請求項5】 前記基板は、前記樹脂層に加え、前記樹脂とは異なる種類の材料からなる1又は複数の異種層を積層したものであることを特徴とする前記請求項4に記載の熱電変換部材。

【請求項6】 前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを並列に配置するとともに、互いの熱電素子層の一部を直接に接触させて導通を確保し、前記基板の平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴とする前記請求項1～5のいずれかに記載の熱電変換部材。

【請求項7】 前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを並列に配置するとともに、互いの熱電素子層の一部を導電層を介して接触させて導通を確保し、前記基板の平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴とする前記請求項1～5のいずれかに記載の熱電変換部材。

【請求項8】 導電層を配置した前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを前記導電層を介して直列に接続し、前記基板の厚み平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴とする前記請求項1～5のいずれかに記載の熱電変換部材。

【請求項9】 前記請求項1～8のいずれかに記載した熱電変換部材の製造方法であって、前記蒸着を行う技術として、スパッタリング法を用いることを特徴とする熱電変換部材の製造方法。

【請求項10】 前記請求項1～8のいずれかに記載した熱電変換部材の製造方法であって、前記蒸着の後に、前記p型熱電素子層及びn型熱電素子層を形成した基板に対して加熱する熱処理を施すことを特徴とする熱電変換部材の製造方法。

【請求項11】 前記熱処理は、大気圧より低圧にした状態で加熱する処理であることを特徴とする前記請求項10に記載の熱電変換部材の製造方法。

【請求項12】 前記熱処理は、圧力を加えた状態で加熱する処理であることを特徴とする前記請求項10に記載の熱電変換部材の製造方法。

【請求項13】 前記熱処理は、周囲雰囲気が大気圧より低圧にし且つ機械的に圧力を加えた状態にして、加熱する処理であることを特徴とする前記請求項10に記載の熱電変換部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度差を利用して熱を電気に変換することができる熱電変換部材及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、熱を電気に変換する熱電変換素子（熱電モジュール）として、例えばBi-Te系の半導体を利用したものが知られている。この半導体を利用した熱電変換素子とは、例えば図6に示す様に、p型半導体とn型半導体を接合して電氣的に接続し、接合側を高温にさらすとともに分岐側を低温側にさらすことにより、その温度差（ ΔT ）を利用して発電することができるものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来より時計等に実際に用いられている熱電変換素子の形状としては、p型半導体やn型半導体である溶製材又は焼結材をブロック状に切り出し、セラミックス等の基板上に配列したものが知られているが、下記①～④の様な問題があり、一層の改善が求められていた。

【0004】①溶製材又は焼結材の加工性が悪い。例えば、実用化されている材料の強度が低く、劈開性を有するため加工性が悪い。従って、組立の自動化には不向きである。

②基板に高強度のものを使用するため、使用箇所が制限される。

【0005】③基板が高強度であること等により、複雑形状に加工することが難しい。

④溶製材又は焼結材をブロック状に切り出すため、歩留まりが悪く、高コストである。

本発明は、上記の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は、加工が容易で、利用範囲が広い等の利点を有する熱電変換部材及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】（1）請求項1の発明では、温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、柔軟性を有する基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体か

らなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴としている。

【0007】本発明では、柔軟性を有する基板上に、蒸着によって、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを形成するので、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを非常に薄膜とすることができる。従って、熱電変換部材自体も柔軟なものとするので、加工性に優れており、複雑形状に加工することも容易である。そのため、使用箇所の制限が少なく、多くの用途に使用することができる。

【0008】また、その製造が容易であるばかりでなく、(熱電変換部材を利用した機器の組立の)自動化にも対応が容易である。更に、基板自体も薄膜にすることにより、熱電変換部材全体を薄膜にできるので、省スペース化を実現することができる。

【0009】その上、従来の溶製材又は焼結材をブロック状に切り出すものに比べて、歩留まりが高く、低コストである。しかも、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを薄膜にすることにより、両熱電素子層を介する熱伝導を低減できるので、高い効率の熱電変換部材を得ることができる。

【0010】(2)請求項2の発明では、温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、少なくとも樹脂層を備えた基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴としている。

【0011】本発明では、少なくとも樹脂層を備えた基板上に、蒸着によって、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを形成するので、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを非常に薄膜とすることができる。従って、従来のブロック状の半導体を配列するものに比べて、その製造が容易であり、歩留まりが高く、低コストである。

【0012】また、加工性にも優れており、機器の組立の自動化にも対応が容易である。更に、基板に(熱伝導性が低い)樹脂層を含むことにより、基板を介する熱伝導を低減できるので、高い効率の熱電変換部材を得ることができる。

(3)請求項3の発明では、温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、少なくとも樹脂層を備えたとともに柔軟性を有する基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴としている。

【0013】本発明は、前記請求項1及び請求項2の発明の構成を備えているので、両発明の効果を発揮することができ、極めて優れたものである。

(4)請求項4では、前記基板は、1層の樹脂層からなるもの又は複数の樹脂層を積層したものであることを特徴としている。

【0014】本発明は、基板の構成を例示したものである。本発明では、樹脂層単体から基板を構成する場合には、基板の構成が簡易化でき、その製造が容易である。また、複数の樹脂層を積層して基板を構成する場合には、基板の特性として、例えば破損しにくい強度が大きなもの等各種の性質を有する基板を得ることができる。

【0015】前記樹脂層としては、例えば柔軟性を有する樹脂フィルムなどを採用できる。また、前記樹脂層の材料としては、例えばPI(ポリイミド)、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PES(ポリサルフォン)、PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)、PE(ポリエチレン)、PPS(ポリフェニレンサルファイト)等を採用することができる。

【0016】尚、基板の表面が樹脂層である場合には、樹脂層の表面上に、p型熱電素子層及びn型熱電素子層が形成されている。

(5)請求項5の発明では、前記基板は、前記樹脂層に加え、前記樹脂とは異なる材料からなる1又は複数の異種層を積層したものであることを特徴としている。

【0017】本発明は、基板の構成を例示したものである。本発明では、樹脂層と樹脂と異なる異種層から基板を構成するので、樹脂層のみの場合に比べて、基板の特性として、例えば強度が増加したもの等各種のものを得ることができる。

【0018】前記異種層としては、例えばアルミニウム、銅などの金属層、不織布からなる層、紙からなる層、炭素、セラミックからなる層が挙げられる。

(6)請求項6の発明では、前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを並列に配置するとともに、互いの熱電素子層の一部を直接に接触させて導通を確保し、前記基板の平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴としている。

【0019】本発明は、熱電変換部材の構成を例示したものである。本発明は、図1に例示する様に、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを平面方向に接合し、基板の平面方向の温度差(ΔT)を利用して、発電を行うことができる。

(7)請求項7の発明では、前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを並列に配置するとともに、互いの熱電素子層の一部を導電層を介して接触させて導通を確保し、前記基板の平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴としている。

【0020】本発明は、熱電変換部材の構成を例示したものである。本発明は、図4に例示する様に、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを導電層を介して平面方向に接合し、基板の平面方向の温度差(ΔT)を利用して、発電を行うことができる。

(8)請求項8の発明では、表面に導電層を配置した前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを

前記導電層を介して直列に接続し、前記基板の厚み平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴としている。

【0021】本発明は、熱電変換部材の構成を例示したものである。本発明は、図5に例示する様に、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを（予め形成した）導電層を介して直列に接続し、基板の厚み平面方向の温度差（ ΔT ）を利用して発電を行うことができる。

【0022】（9）請求項9の発明は、上述した熱電変換部材の製造方法であって、蒸着を行う技術として、スパッタリング法を用いることを特徴としている。本発明は、蒸着する方法を例示したものであり、スパッタリングにより、薄膜のp型熱電素子層及びn型熱電素子層を容易に形成することができる。

【0023】尚、スパッタリング以外に、各種の薄膜の半導体層を形成する方法を採用できる。例えば、周知の物理蒸着や化学蒸着を採用でき、特に物理蒸着のうち、真空蒸着、イオンプレーティングなどを採用することができる。

（10）請求項10の発明は、上述した熱電変換部材の製造方法であって、蒸着により、p型熱電素子層及びn型熱電素子層を形成した後に、それらを備えた基板に対して加熱する熱処理を施すことを特徴としている。

【0024】この熱処理を行うことにより、薄膜素子層であるp型熱電素子層及びn型熱電素子層を安定化させ、電気抵抗を下げることで、その性能を上げることができる。

（11）請求項11の発明では、熱処理は、大気圧より低圧にした状態で加熱する処理であることを特徴としている。

【0025】本発明は、熱処理を例示したものであり、大気圧より低圧の状態（1 Pa以上、大気圧未満であればよく、特にいわゆる真空中が好ましい）で加熱することにより、薄膜素子層の酸化を防止することができる。

（12）請求項12の発明では、熱処理は、圧力を加えた状態で加熱する処理であることを特徴としている。

【0026】本発明は、熱処理を例示したものであり、例えばプレス等で機械的に圧力を加えた状態（好ましくは1 MPa以上、500 MP以下）で熱処理を施すことにより、薄膜素子層が基板から剥離することを防止することができる。

（13）請求項13の発明では、熱処理は、周囲雰囲気が大気圧より低圧（特に真空）にし且つ機械的に圧力を加えた状態にして、加熱する処理であることを特徴としている。

【0027】本発明は、前記請求項11及び12の構成を備えているので、例えば真空中でプレスした状態で加熱することにより、両構成による効果が得られ、最も好ましい例である。尚、上述した各構成としては、下記の範囲や材料等を採用することができる。

【0028】・前記基板の柔軟性の程度としては、曲率 $R: 0.1 \text{ mm}$ 以上 500 mm 以下の範囲であれば、加工性が良く、使用範囲も広いので好適である。

・前記基板の厚みとしては、 $5 \sim 800 \mu\text{m}$ （好ましくは $5 \sim 70 \mu\text{m}$ ）の薄膜であると、柔軟性、加工性、省スペース化などの上で好適である。

【0029】・前記p型熱電素子層及びn型熱電素子層の厚みとしては、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ （好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ ）の薄膜であると、柔軟性、加工性、省スペース化などの上で好適である。

・前記p型半導体及びn型半導体の材料（熱電素子材料）としては、 Bi-Te 、 Mg-Si 、 Mn-Si 、 Fe-Si 、 Si-Ge 、 Pb-Te 等の半導体金属間化合物からなる熱電素子材料、カルコゲナイト系、スクッテルダイト系、フィロドスクッテルダイト系、炭化ホウ素等の熱電素子材料が挙げられる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の熱電変換部材及びその製造方法の実施の形態の例（実施例）を説明する。

（実施例1）

a) まず、本実施例の熱電変換部材の構成について説明する。

【0031】図1の断面図に示す様に、本実施例の熱電変換部材1は、柔軟性を有する基板3の表面上に、スパッタリングにより、p型熱電素子層5とn型熱電素子層7とを形成したものであり、熱電変換部材1自体、柔軟性を有している（フレキシブルである）。

【0032】前記基板3は、厚さ $175 \mu\text{m}$ のポリイミド製のフィルム（樹脂フィルム）からなり、この樹脂フィルム単層で構成されたフレキシブルな樹脂層である。前記p型熱電素子層5は、厚さ約 $25 \mu\text{m}$ の薄膜層であり、 Bi-Te にアンチモン（ Sb ）を添加することによりp型半導体としたもの、即ち、 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ からなる層である。一方、n型熱電素子層は、厚さ約 $25 \mu\text{m}$ の薄膜層であり、 Bi-Te にセレン（ Se ）を添加することによりn型半導体としたもの、即ち、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ からなる層である。

【0033】前記p型熱電素子層5は、熱電変換部材1の中央側の端部（熱電変換部材1の同図の左右方向の中央部）にて、n型熱電素子層7と重ね合わされて接合されている。また、p型熱電素子層5は、その外側の端部（同図の左方）にて、半田等のリード線接合部材9により、リード線11に接合されている。一方、n型熱電素子層7は、その外側の端部（同図の右方）にて、同様なリード線接合部材13により、リード線15に接合されている。

【0034】尚、熱電変換部材1の表面は、厚さ $175 \mu\text{m}$ のポリイミドからなる樹脂フィルム17で覆われている。

b) 次に、本実施例の熱電変換部材1の製造方法を、図2に基づいて説明する。

【0035】①まず、樹脂フィルムからなる基板3を、第1マスクング治具19で覆い、1回めのマスクングを行う。具体的には、p型熱電素子層5の形成部分が開けられた開口部19aを有する第1マスクング部材19を、基板3上に載置する。

【0036】②次に、そのマスクングした基板3を、周知のスパッタリングを行う装置に入れて、1回めのスパッタリングを実施し、p型熱電素子層5を形成する。具体的には、p型熱電素子層5を形成する薄膜作製装置として、RFスパッタ装置を使用し、p型熱電素子層5の材料として、上述した $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ を用い、スパッタガスとして、Arガスを使用した。スパッタ条件は、出力：40W、Arガス圧： 1.5×10^{-1} Paとした。

【0037】③次に、p型熱電素子層5の形成後、第1マスクング治具19を取り除く。

④次に、p型熱電素子層5が形成された基板3を、第2マスクング部材21で覆う。具体的には、n型熱電素子層7の形成部分が開けられた開口部21aを有する第2マスクング治具部材21を、基板3上に載置する。このとき、p型熱電素子層5の端部に重ねてn型熱電素子層7を形成するために、第2マスクング治具21部材の開口部21aからp型熱電素子層5の端部が露出するようにする。

【0038】⑤次に、そのマスクングした基板3を、同様なスパッタリングを行う装置に入れて、2回めのスパッタリングを実施し、n型熱電素子層7を形成する。具体的には、n型熱電素子層7を形成する薄膜作製装置として、RFスパッタ装置を使用し、n型熱電素子層7の材料として、上述した $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ を用い、スパッタガスとして、Arガスを使用した。スパッタ条件は、出力：40W、Arガス圧： 1.5×10^{-1} Paとした。

【0039】⑥次に、第2マスクング治具21を取り除く。

⑦次に、p型熱電素子層5及びn型熱電素子層7を形成した基板3（即ち薄膜素子4）に対して、パルス通電焼結法（PCSS法）によって加熱する熱処理を行う。

【0040】具体的には、図3に示す様に、成形型23のキャビティ内にグラファイト粉末25を充填するとともに、グラファイト粉末25中に薄膜素子4を入れる。そして、周囲を真空（例えば1Pa）の状態にしてから、上下のパンチ27にて図3の上下方向に圧力（例えば1.5MPa）を加えるとともに、成形型23（従ってグラファイト粉末25にも）電流を印加して、250℃にて約10分間保持する熱処理を行う。

【0041】⑧熱処理の後に、薄膜素子4を成形型23から取り出し、p型熱電素子層5の外側の端部にリード

線11を半田付けする。同様に、n型熱電素子層7の外側の端部にリード線15を半田付けする。

⑨最後に、p型熱電素子層5及びn型熱電素子層7を覆う様に、樹脂フィルム17を配置して、エポキシ樹脂によって接合し、熱電変換部材1を完成する。

【0042】c) 次に、熱電変換部材1の使用方を説明する。上述した方法で製造された熱電変換部材1は、図1に示す様に、その平面方向（図1の左右方向）の温度差 ΔT により、発電することができる。つまり、p型熱電素子層5とn型熱電素子層7の接合側（熱電変換部材1の中央部）と、p型熱電素子層5及びn型熱電素子層7のリード線11、15との接合側（熱電変換部材1の左右端部）とに温度差がある場合には、両リード線11、15から温度差に応じた電力を取り出すことができる。

【0043】d) この様に、本実施例では、柔軟性のある（フレキシブルな）薄膜の樹脂フィルム製の基板3上に、スパッタリングによって薄膜のp型熱電素子層5及びn型熱電素子層7を形成することにより、フレキシブルで非常に薄い厚さ（約400 μm ）の熱電変換部材1を得ることができる。

【0044】従って、従来と比べて、加工性に優れており、複雑形状に加工することも容易である。そのため、使用箇所の制限が少なく、多くの用途に使用することができる。また、その製造が容易であるばかりでなく、（熱電変換部材1を利用した機器の組立の）自動化にも対応が容易である。

【0045】更に、基板3自体も薄膜にすることにより、熱電変換部材1全体を薄膜にできるので、省スペース化を実現することができる。その上、従来の溶製材又は焼結材をブロック状に切り出すものに比べて、歩留まりが高く、低コストである。

【0046】しかも、p型熱電素子層5とn型熱電素子層7とを薄膜にすることにより、両熱電素子層5、7を介する熱伝導を低減できるので、高い効率の熱電変換部材1を得ることができる。更に、基板3として（熱伝導性が低い）樹脂フィルムを用いることにより、基板3を介する熱伝導をも低減でき、その点からも、高い効率の熱電変換部材1を得ることができる。

【0047】また、本実施例では、スパッタリングの後に、真空中にて加圧して加熱する真空加圧熱処理を施すので、p型熱電素子層及びn型熱電素子層を安定化させ、電気抵抗を下げることで、その性能を上げることができる。しかも、p型熱電素子層5やn型熱電素子層7の酸化を防止することができるとともに、基板3からの剥離を防止できる。

（実施例2）次に、実施例2について説明するが、前記と同様な箇所の説明は省略する。

【0048】本実施例の熱電変換部材は、p型熱電素子層とn型熱電素子層とが、導電層を介して電氣的に接続

されたものである。

a) まず、本実施例の構成について説明する。図4の断面図に示す様に、本実施例の熱電変換部材31は、柔軟性を有する樹脂製の基板33の表面上に、スパッタリングにより、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とを形成するとともに、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とを導電層38により電気的に接続したものであり、熱電変換部材31自体、柔軟性を有している（フレキシブルである）。

【0049】前記基板33は、厚さ175 μ mのポリイミド製の単層のフィルム（樹脂フィルム）からなる。前記p型熱電素子層35は、厚さ約25 μ mのp型半導体の層、即ち、 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ からなる層である。一方、n型熱電素子層37は、厚さ約25 μ mのn型半導体の層、即ち、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ からなる層である。

【0050】前記p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とは、熱電変換部材1の中央側の端部（熱素変換部材1の中央部）にて、アルミニウム、銅、半田からなる厚さ約25 μ mの導電層38により接合されている。また、p型熱電素子層35は、その外側の端部（同図の左方）にて、半田等のリード線接合部材39により、リード線41に接合されている。一方、n型熱電素子層37は、その外側の端部（同図の右方）にて、同様なリード線接合部材43により、リード線45に接合されている。

【0051】尚、熱電変換部材31の表面は、厚さ175 μ mのポリイミドからなる樹脂フィルム47で覆われている。

b) 次に、本実施例の熱電変換部材31の製造方法を、簡単に説明する。

①まず、基板33の表面に、p型熱電素子層35形成用の1回めのマスキングを行って、1回めのスパッタリングを実施し、p型熱電素子層35を形成する。スパッタ条件等は、前記実施例1と同様である。

【0052】②次に、n型熱電素子層37形成用の2回めのマスキングを行って、2回めのスパッタリングを実施し、n型熱電素子層37を形成する。スパッタ条件等は、前記実施例1と同様である。このとき、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とが直接に接触しないように、僅かに間隔をあけて形成する。

【0053】③次に、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37との間に、例えば同様なスパッタリングによって（但し、導電層38を形成しない部分はマスキングし）、導電層38を形成して、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とを電気的に接続する。

【0054】尚、スパッタ条件としては、RFスパッタ装置を用い、出力：40W、Arガス圧：1.5 $\times 10^{-1}$ Paの条件が挙げられる。

④次に、前記実施例1と同様に、PCS法による真空加

圧熱処理を行う。

⑤次に、p型熱電素子層35の外側の端部にリード線41を半田付けする。同様に、n型熱電素子層37の外側の端部にリード線45を半田付けする。

【0055】⑥最後に、p型熱電素子層35及びn型熱電素子層37を覆う様に、樹脂フィルム47を配置して接合し、熱電変換部材31を完成する。

c) 本実施例の熱電変換部材31も、前記実施例1と同様に、平面方向の温度差を利用して発電を行うことができ、実施例1と同様な効果を奏する。

【0056】特に、本実施例では、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とを直接に接触させて形成する必要がないので、設計の多様性に優れている。

（実施例3）次に、実施例3について説明するが、前記と同様な箇所の説明は省略する。

【0057】本実施例の熱電変換部材は、多数のp型熱電素子層とn型熱電素子層とが、直列に接続され、その厚み方向の温度差により発電を行うものである。

a) まず、本実施例の構成について説明する。図5の断面図に示す様に、本実施例の熱電変換部材51は、柔軟性を有する樹脂製の第1基板53と第2の基板55との間に、スパッタリングにより形成されたそれぞれ複数の第1導電層57と第2導電層59とp型熱電素子層61とn型熱電素子層63とが設けられ、それらが直列に接続されたものであり、熱電変換部材51自体、柔軟性を有している（フレキシブルである）。

【0058】前記第1基板53及び第2基板55は、厚さ175 μ mのポリイミド製の単層のフィルム（樹脂フィルム）からなる。前記第1導電層57及び第2導電層59は、厚さ10 μ mの銅からなる層である。

【0059】前記p型熱電素子層61は、厚さ約25 μ mのp型半導体の層、即ち、 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ からなる層である。一方、n型熱電素子層63は、厚さ約25 μ mのn型半導体の層、即ち、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ からなる層である。

【0060】前記p型熱電素子層61とn型熱電素子層63とは、第1基板53側にて第1導電層57上に形成されて接続されるとともに、第2基板55側にて第2導電層59により接続されており、全てのp型熱電素子層61とn型熱電素子層63とは、第1導電層57及び第2導電層59により、p型－n型－p型－n型－p型－n型となるように直列に接続されている。

【0061】また、同図の左端のp型熱電素子層61は、その左端にて、半田等のリード線接合部材65により、リード線67に接合されている。一方、同図の右端のn型熱電素子層63は、その右端にて、同様なリード線接合部材69により、リード線71に接合されている。

【0062】b) 次に、本実施例の熱電変換部材51の製造方法を、簡単に説明する。

10

20

30

40

50

①まず、第1基板53の表面に、第1導電層57形成用の1回めのマスキングを行って、1回めのスパッタリングを実施し、第1導電層57を形成する。尚、スパッタ条件としては、RFスパッタ装置を用い、出力：40 W、Arガス圧：1.5×10⁻¹ Paの条件が挙げられる。

【0063】②次に、p型熱電素子層61形成用の2回めのマスキングを行って、2回めのスパッタリングを実施し、前記第1導電層57上の所定位置に、p型熱電素子層61を形成する。スパッタ条件等は、前記実施例1と同様である。

③次に、n型熱電素子層63形成用の3回めのマスキングを行って、3回めのスパッタリングを実施し、前記第1導電層57上の（p型熱電素子層61と接しない）所定位置に、n型熱電素子層63を形成する。スパッタ条件等は、前記実施例1と同様である。

【0064】これにより、1箇所の第1導電層57上に、p型熱電素子層61とn型熱電素子層63とが並列に形成されることになる。

④これは別に、第2基板55の表面に、第2導電層59形成用の4回めのマスキングを行って、4回めのスパッタリングを実施し、第2導電層59を形成する。尚、スパッタ条件は、前記第1導電層57と同様である。

【0065】このとき、第2導電層69は、図5に示す様に、異なる第1導電層57上に形成されたp型熱電素子層61とn型熱電素子層63とを接続するように形成する。

⑤次に、前記実施例1と同様に、PCS法による真空加圧熱処理を行う。

【0066】⑥次に、同図の左端のp型熱電素子層61の外側の端部にリード線67を半田付けする。同様に、同図の右端のn型熱電素子層63の外側の端部にリード線71を半田付けする。

⑦最後に、第2導電層69によって、異なる第1導電層57上に形成されたp型熱電素子層61とn型熱電素子層63とを接続するようにして、第1基板53上に第2基板55を重ね合わせて接合し、熱電変換部材51を完成する。

【0067】このとき、第2導電層69とp型熱電素子層61及びn型熱電素子層63とは、例えば導電性接着剤やろう付けなどにより、導電性を確保して接合する。その他の部分は、例えば半田、電気伝導性接着剤等の通常の接着剤を用いて接合する。

【0068】c) 本実施例の熱電変換部材51では、複数のp型熱電素子層61及びn型熱電素子層63が、直列に接続されているので、熱電変換部材51の厚み方向の温度差(ΔT)を利用して発電を行うことができる。本実施例の熱電変換素子51は、前記実施例1、2とは、温度差の方向は異なるものの、加工性や利便性等において、前記実施例1、2と同様な効果を奏する。

【0069】特に本実施例では、複数のp型熱電素子層61及びn型熱電素子層63が、直列に接続されているので、高い電圧が得られるという利点がある。尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

【0070】(1) 例えば前記実施例1～3では、基板として樹脂層単層のものをを用いたが、例えば異なる種類の樹脂層を複数積層したものを採用することができる。また、樹脂層だけではなく、樹脂とは異なる例えばアルミニウムなどの金属層、不織布や紙等の様な各種の材料からなる層を適宜組み合わせせて積層して、破壊強度の増加等、各種の性能の改善等を図ってもよい。

【0071】(2) また、例えば前記実施例1～3では、柔軟性のある基板を用いて、柔軟性のある熱電変換部材を得たが、柔軟である必要がない場合には、例えば硬質の樹脂などを用いて、曲げにくい性質の熱電変換部材としてもよい。この場合も、1種類の樹脂単層ではなく、複数種類の樹脂複層としてもよく、あるいは各種の異種材料の層を適宜組み合わせたものを採用してもよい。

【0072】(3) 更に、前記実施例1～3では、真空加圧熱処理を行ったが、単に加熱するだけの熱処理、加圧しない真空熱処理、真空状態にしない加圧熱処理などによっても、それぞれ処理による効果がある。また、例えば真空熱処理としては、真空雰囲気中で加熱することができる電気炉等を使用でき、加圧熱処理としては、治具にて薄膜素子を挟み、電気炉等で加熱する方法を採用できる。尚、真空状態ではなく、窒素等の不活性ガス中で熱処理を行ってもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の熱電変換部材を破断して示す断面図である。

【図2】 実施例1の熱電変換部材の製造方法のスパッタリングを示す説明図である。

【図3】 実施例1の熱電変換部材の製造方法の熱処理を示す説明図である。

【図4】 実施例2の熱電変換部材を破断して示す断面図である。

【図5】 実施例3の熱電変換部材を破断して示す断面図である。

【図6】 従来技術を示す説明図である。

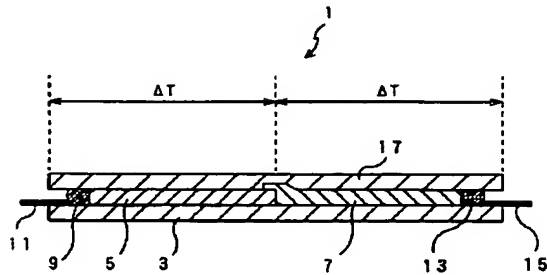
【符号の説明】

1、31、51…熱電変換部材
3、33…基板
5、35、61…p型熱電素子層
7、37、63…n型熱電素子層
38…導電層
53…第1基板
55…第2基板

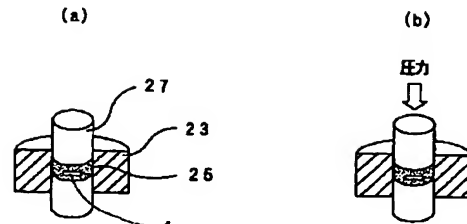
57...第1導電層

* * 59...第2導電層

【図1】

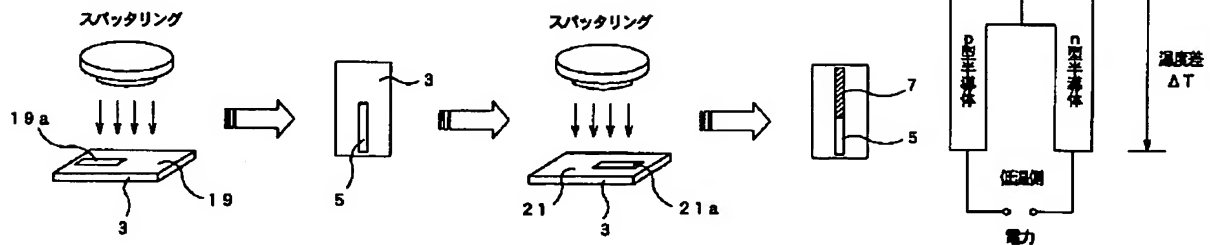


【図3】

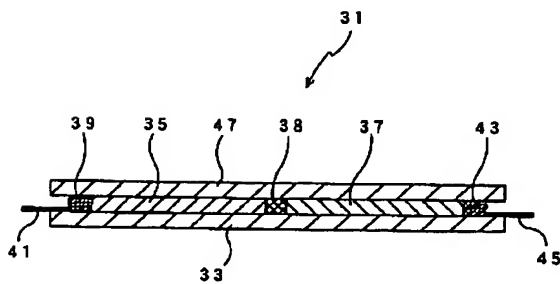


【図6】

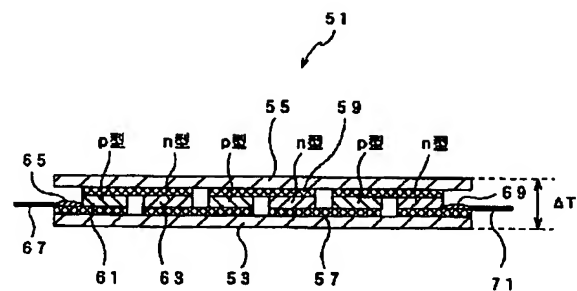
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 日下部 竜太
愛知県名古屋市守山区千代田2丁目24番15号
北川工業株式会社内

(72)発明者 小林 慶三
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
洞2266-98 独立行政法人産業技術総合研
究所中部センター内
Fターム(参考) 4K029 AA11 AA24 BA41 BD00 CA05
DC05 DC35